I. Verhalten von Grignards-Reagens gegenüber Hydrazonen, Imidchloriden und Säureamiden.

II. Über die Produkte der Einwirkung von Phenylcyanamid auf Polynitrophenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Martin Fleischmann
aus Toba.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1909.

Erlangen 1909.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

13

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Theoretischer Teil.

Die mit so grossem Erfolge in die organische Synthese eingeführten Organomagnesiumverbindungen ermöglichen in einfacher Weise Synthesen von auf anderem Wege gar nicht oder oft schwer darstellbaren Körpern. So erhält man z. B. bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf alle die Karbonylgruppe enthaltenden Verbindungen Aldehyde, Ketone, Säureester, Chinone u. s. w. entweder sekundäre oder tertiäre Alkohole. Es treten die Organomagnesiumverbindungen derart in die Reaktion ein, dass der Kohlenwasserstoffrest sich an das Kohlenstoffatom, der Rest Mg.Hal. an das Sauerstoffatom anlagert.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} C : O + C_6H_5MgBr = \begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \rightarrow \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} C \cdot \overset{MgBr}{O}$$

Durch Wasser wird basisches Magnesiumhalogenid gebildet und an den Sauerstoff tritt an Stelle des MgBr Wasserstoff.

$$(C_6H_5)_3COMgBr + H_2O = MgOHBr + (C_6H_5)_3COH.$$

Ebenso wie die Anlagerung an die Karbonylgruppe $C = O$ stattfindet, kann man auch an die Gruppe $C = N$ Grignads Reagens addieren, und zwar tritt der Kohlenwasserstoff an das Kohlenstoffatom und des Mg.Hal. an das Stickstoffatom. Vermittelst dieser

Reaktion kam M. Busch und A. Rink[1]) von den Schiffschen Basen zu sekundären Aminen.

I. $C_6H_5N : CHC_6H_5 + MgJC_6H_5 = C_6H_5N(MgJ) - CH(C_6H_5)C_6H_5$

II. $C_6H_5N(MgJ)\cdot CHC_6H_5(C_6H_5) + H_2O = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_5 + MgJOH$

Es entsteht aus Benzylidenanilin und Phenylmagnesiumjodid Diphenylanilidomethan. Auf Grund dieses Verhaltens sollte auch bei der Einwirkung von Magnesiumhalogeniden auf Hydramide die Addierung an die Stickstoff-Kohlenstoffbindung eintreten. Es werden aber hier nicht allein, den beiden C = N Gruppen entsprechend, 2 Moleküle Magnesiumhalogenalkyl addiert, sondern die Grignardsche Verbindung vermag auch die einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu sprengen, so dass also hier 3 Moleküle Magnesiumhalogenalkyl in Reaktion treten. Auf diese Weise erhielten M. Busch und Leefhelm[2]) nebeneinander primäres und sekundäres Amin.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH = N \\ C_6H_5CH = N \end{matrix}\right\rangle CHC_6H_5 + 3\ MgJCH_3 =$$

$$C_6H_5CH(CH_3MgJ)\cdot N(MgJ)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5 + 3\ H_2O =$$

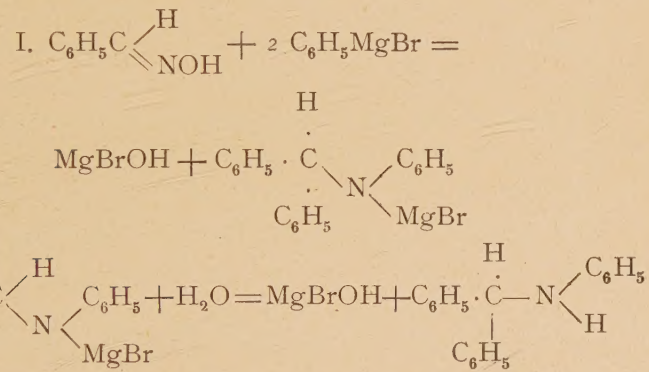
$$C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH(MgJ)$$

1) B. 37, 3691.

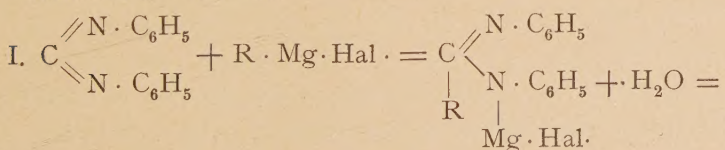
2) J. pr. Ch. 77, 1 (1908).

$$3\,Mg(OH)J + C_6H_5CH(CH_3)\cdot NH_2 \qquad C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NHCH(CH_3)\cdot C_6H_5.$$

Auf Oxime oder Oximäther wirken Organomagnesiumverbindungen, allerdings nur in ganz speziellen Fällen, auf eigentümliche Weise ein, indem nämlich einerseits Anlagerung an die Doppelbildung stattfindet, andererseits die Hydroxyl- oder Oxalkylgruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt wird, wie Hobein[1]) gefunden hat.



Lässt man Organomagnesiumverbindungen auf Karbodiimide einwirken, so wird nur, wie Hobein[2]) angibt ein Kohlenwasserstoff addiert und man gelangt auf diesem Wege zu einer einfachen Synthese verschiedener Amidine.



1) Hobein, Dissertation, Erlangen 1907, pag. 9.

2) Ebenda, pag. 16.

$$Mg \cdot Hal(OH) + R \cdot C\begin{matrix} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \\ \cdot \\ H \end{matrix}$$

Es lag nun nahe, zu erwarten, dass Körper der Formel $R:CH \cdot N \cdot N \cdot CH:R$ gleichfalls Organomagnesiumverbindungen anlagern würden und man auf diesem Wege zu symetrischen disubstituierten Hydrazinen der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R_2 \end{matrix}\!\!\diagup CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH\begin{matrix} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \end{matrix}$ kommen könnte.

Nun fand aber Franzen[1]), dass bei der Einwirkung von Organomagnesiumhalogeniden auf Azobenzol lediglich eine Reduktion des Azobenzols zu Hydrazobenzol stattfindet, was ja auch schon Hobein[2]) angibt, der jedoch nicht das Hydrazobenzol als solches, sondern dessen Umlagerungsprodukt das Benzidin erhielt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5 + 2\,Mg\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown Br \end{matrix} = C_6H_5 - \underset{\displaystyle MgBr}{N} - \underset{\displaystyle MgBr}{N} \cdot C_6H_5 + C_4H_{10}$$

Dies zerfällt bei der Zersetzung durch Wasser in

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N \cdot MgBr \\ C_6H_5 - \dot{N} \cdot MgBr \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot H \\ C_6H_5 \cdot \dot{N} \cdot H \end{matrix} + 2\,MgBrOH.$$

Einen ähnlichen Reaktionsverlauf gibt Franzen in demselben Berichte an bei der Einwirkung von R·Mg·Hal. auf Aldazine, und zwar soll das Aldazin halbseitig zu dem Hydrazon eines primären Hydrazins reduziert werden. Der Effekt dieser Reaktion wäre also genau

---

1) Ber. 38, 2717.

2) Dissertation, Erlangen 1907, pag. 16.

derselbe, wie bei der Reduktion des Benzaldazins mittels Natriumamalgam, wo ebenfalls Benzalbenzylhydrazon[1]) resultiert. Der Prozess verläuft nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5CH{:}N \\ \cdot \\ C_6H_5CH{:}N \end{matrix} + 2\,Mg\begin{matrix} C_2H_5 \\ Br \end{matrix} = \begin{matrix} MgBr\ Mgr \\ C_6H_5CH : N \\ \cdot \\ C_6H_5CH : N \end{matrix} + C_4H_{10}$$

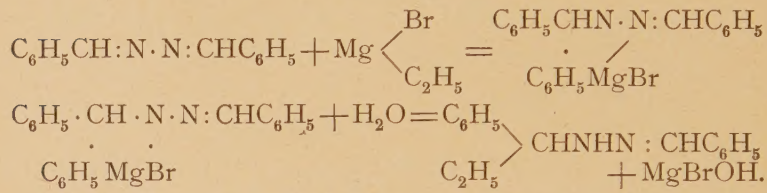
$$\text{II.}\quad \begin{matrix} MgBr\ MgBr \\ C_6H_5\cdot CH : N \\ \cdot \\ C_6H_5\cdot CH : N \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_5CH_2NH \\ \cdot \\ C_6H_5CH : N \end{matrix} + 2MgBrOH.$$

Diese Angabe steht im Widerspruch mit den Resultaten der oben angeführten Arbeiten über die Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung, da doch kein ersichtlicher Grund vorliegt, dass das am Stickstoff befindliche andere Stickstoffatom eine solche hemmende Wirkung auf das Zustandekommen der Addition der Organomagnesiumverbindung an die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ausüben könnte.

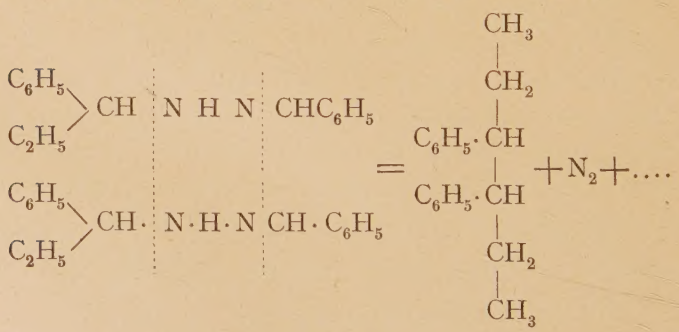
Auf diese eigentümlichen Verhältnisse lenkte Herr Prof. Dr. M. Busch meine Aufmerksamkeit und bei der Nachprüfung der Reaktion konnte ich konstatieren, dass die erwähnten Angaben von Franzen an sich richtig sind. Es ist jedoch auch möglich, unter geeigneten Versuchsbedingungen eine Anlagerung von Organomagnesiumverbindungen an die eine Kohlenstoffstickstoffbindung zu erreichen. Zwar konnte auch ich bei Anwendung von Magnesium-Äthylbromid das zu erwartenden Reaktionsprodukt als solches nicht fassen, da dieses schon bei der Zerlegung des Ein-

1) Curtius J. pr. Ch. 62, 82—126.

wirkungsproduktes der Grignardschen Verbindung auf Benzalazin mittelst Wasser sofort zerfällt. Die Bildung desselben konnte aber durch Isolierung des einen seiner Spaltungsprodukte nämlich des Diphenylhexan nachgewiesen werden. Die Entstehung des Anlagerungsproduktes geschieht nach folgender Gleichung.



Dieser Körper zerfällt nun sofort bei der Zerlegung des Grignardschen Reaktionsproduktes mit Wasser. Der Stickstoff geht quantitativ als solcher fort, ausserdem bildet sich Benzaldehyd, Phenylpropan und Diphenylhexan. Phenylpropan konnte allerdings nicht isoliert werden, jedoch ist dessen Bildung sehr wahrscheinlich, sonderlich nach den gleich zu beschreibenden Ergebnissen meiner weiteren Untersuchungen. Diphenylhexan dagegen wurde aus den bei der Destilation mit Wasserdampf übergegangenen Anteilen der Zersetzungsprodukte isoliert und konnte an seinen Eigenschaften sowie durch Analyse mit Sicherheit als der genannte Kohlenwasserstoff erkannt werden.



Als ich nun andere Grignardsche Verbindungen auf Benzalazin einwirken liess und mit einem grossen Überschuss von Grignardscher Verbindung arbeitete, gelang es mir tatsächlich nach langwierigen und mühsamen Versuchen mehrere dieser Additionsprodukte als solche zu isolieren, und ich erkannte dann bald an den höchst auffallenden Eigenschaften der Körper, warum es Franzen und auch mir nicht gelingen wollte, die Äthylverbindung zu isolieren.

Die Körper erfahren nicht nur an der Luft, sondern auch beim Verweilen im Exsikkator eine schneller oder langsamer eintretende Zersetzung; beim Erwärmen verpuffen die Substanzen oft schon, ehe die Temperatur des Schmelzpunktes erreicht ist, ja es kommt vor, dass ein derartiges Verpuffen schon bei Zimmertemperatur ohne erkennbare, äussere Veranlassung erfolgt. Diese grosse Zersetzlichkeit der Reaktionsprodukte bedingte ein Arbeiten mit kleinen Quantitäten. Es musste fast für jeden Versuch der Körper neu dargestellt werden. Eine besondere Schwierigkeit bei der Untersuchung ergab sich daraus, dass auch die Liebigsche Methode der Elementaranalyse hier versagte, wodurch ich lange über die wahre Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen getäuscht wurde. Schliesslich erhielt ich bei Anwendung der Messingerschen Methode ganz andere Werte und zwar stimmten die Analysen auf die allgemeine Formel

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!> CHNHNCHR.$$

Mit dem nunmehr gewonnenen Einblick in die wirkliche Zusammensetzung der neuen Verbindungen fand auch die geringe Beständigkeit insofern eine Erklärung, als wir von einem analog zusammengesetzten

Körper, dem von Curtius gewonnenen Benzalbenzylhydrazon wissen, dass er sogar im Exsikkator verschmiert und eine halbkrystalline, ölige Masse zurückbleibt. Die Empfindlichkeit gegen Säuren entspricht vollkommen der Hydrazonnatur. Auffallend bleibt nur, dass meine neuen Verbindungen, die den Benzylidenbenzylhydrazonen so ganz analog gebaut sind, durch Beschwerung des einen Alkyls eine Zersetzlichkeit angenommen haben, die sich bis zur Explosivität steigern kann.

Nun hat Gomberg[1]) im Triphenylmethylazobenzol einen Körper beschrieben, der beim Erhitzen seinen Stickstoff quantitativ abgibt und bei dem die Kohlenwasserstoffreste sich zu Tetraphenylmethan zusammschliessen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CN{:}N\cdot C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{-}C_6H_5 + N_2$$

Die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff ist allerdings nach Gombergs Angaben so gering (4 %), dass es sich bei der Bildung dieser Verbindung kaum um die Hauptreaktion des Zersetzungsprozesses handeln kann. In der Hauptsache resultiert wie bei meinen Körpern ein Ölgemisch. Deshalb hat es auch Gomberg vermieden, eine allgemein gültige Reaktionsgleichung aufzustellen.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalazin entsteht Benzylidendiphenylmethylhydrazon nach folgender Gleichung:

---

1) B. 30. II 2043.

$$C_6H_5CH:N\cdot N:CHC_6H_5 + MgBrC_6H_5 =$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CH\cdot \underset{MgBr}{\overset{}{N}}\cdot N:CHC_6H_5 + H_2O =$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CH\cdot NH\cdot N:CHC_6H_5 + MgBrOH.$$

Beim Erhitzen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Benzol, spaltet der Körper, wie experimentell nachgewiesen wurde, den Gesamtstickstoff quantitativ ab; und es bilden sich dabei Tetraphenyläthan, Diphenylmethan und Benzaldehyd. Ausserdem resultiert noch ein Öl, aus dem trotz mehrfacher Versuche chemisch einheitliche Individuen nicht isoliert werden konnten. Es lässt sich aus diesem Grunde keine allgemein gültige Zersetzungsgleichung aufstellen. Bei der Bildung der genannten Kohlenwasserstoffe muss der Zerfall nach folgender Richtung hin vor sich gehen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CH\,\vdots\,NHN\,\vdots\,CHC_6H_5\\[2ex] \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CH\,\vdots\,NHN\,\vdots\,CHC_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CH\\ \quad\quad\quad\quad | \\ \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CH\end{matrix} + 2N_2 + \dots$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CHH\,\vdots\,N\cdot N\,\vdots\,:CHC_6H_5 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right> CH_2 + N_2 + \dots$$

Vollkommen analog verhalten sich die anderen isolierten Additionsprodukte des Benzalazin und auch des Anisalazin. Bemerkenswert ist, dass es mir gelungen ist, bei der Einwirkung von Magnesiumbenzylchlorid auf Anisalazin zwei Körper zu isolieren, die

bei gleicher Zusammensetzung sich einander so ähnlich verhalten, dass in ihnen die beiden stereoisomeren Formen des Methoxybenzyliden a-b-diphenyläthylhydrazon vorliegen dürften.

$$\text{I. } CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{C_6H_5CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot \underset{CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3}{\underset{\|}{N}}$$

$$\text{II. } CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{C_6H_5 \cdot CH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot \underset{CH_3OC_6H_4 \cdot CH}{\underset{\|}{N}}$$

Einen Beweis für diese Annahme z. B. durch Umlagerung der einen Form in die andere zu führen, ist hier natürlich unmöglich angesichts der enormen Empfindlichkeit unserer Produkte.

Vom Benzylidendiphenyläthylhydrozon gelang es eine Benzoylverbindung zu isolieren. Es wird aber bei dieser Reaktion nicht der Benzoylrest einfach eingeführt, sondern er tritt an Stelle des Benzylidenrestes, der abgespalten wird. Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \!\!> CH \cdot N \cdot H \cdot N : CHC_6H_5 + C_6H_5COCl + H_2O =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \!\!> CHNH \cdot NHCOC_6H_5 + C_6H_5CHO + HCl.$$

Der Körper ist sym. Diphenyläthylbenzoylhydrazin. Explosive Eigenschaften sind nicht mehr vorhanden.

Da bei vorstehenden Untersuchungen auch bei Anwendung von einem sehr grossen Überschuss an Organomagnesiumverbindung in keinem Falle eine beiderseitige Anlagerung im Aldazinmolekül erzielt werden konnte, so habe ich nochmals die von Rinck an Hydrazonen des Phenylhydrazins unternommenen

Versuche wiederholt, um das Verhalten der gewöhnlichen Hydrazone mit einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung gegen Grignards Reagens festzustellen.

Rinck[1]) hatte seiner Zeit konstatiert, dass aus Methylmagnesiumjodid und Benzylidenphenylhydrazon tatsächlich, wenn auch in geringer Menge Methylbenzylhydrazobenzol (a Phenyläthyl-b phenylhydrazin) $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!CH\!-\!NH\!-\!NH\cdot C_6H_5$ entsteht, das jedoch weiteren Umwandlungen unterliegt und deshalb nicht zu isolieren war. Auch hat Rinck seine Versuche bereits auf das Hydrazon eines sekundären asymetrischen Hydrazins des Benzylidenmethylphenylhydrazons $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!N\!-\!N\cdot CHC_6H_5$ ausgedehnt, in der Voraussetzung, dass der eben erwähnte Misserfolg auf die Gegenwart des Imidwasserstoffes im Benzylidenphenylhydrazon zurückzuführen sei, aber auch hier ohne positives Resultat. Ich habe die gleichen Versuche nochmals beim Benzyliden-äthylphenylhydrazon wiederholt in der Hoffnung, durch Anwendung eines grossen Überschusses an Grignards Reagens besseren Erfolg zu haben, jedoch gelang es mir auch unter diesen veränderten Bedingungen nicht, eine Anlagerung an die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung des Benzylidenphenylhydrazons in nennenswerter Ausbeute zu erzielen. In allen Fällen wurde der grösste Teil der angewandten Menge des Hydrazons völlig unverändert wieder zurückgewonnen.

---

1) Dissertation Erlangen 1905 pag. 21.

Im weiteren Verlaufe dieser Arbeit wurden dann die Versuche noch auf die Imidchloride $R \cdot C(Cl) : N \cdot R$ ausgedehnt in der Erwartung, dass hier entweder die Kohlenstoffstickstoffdoppelbindung oder das Halogen oder schliesslich beide mit der Organmagnesiumverbindung in Reaktion treten würden, z. B. Benzanilidimidchlorid und Phenylmagnesiumbromid:

$$\text{I. } C_6H_5-C(Cl) : NC_6H_5 + C_6H_5MgBr = \begin{cases} \text{a. } C_6H_5C(Cl)(C_6H_5)-N\cdot HC_6H_5 \\ \text{b. } C_6H_5C(C_6H_5)=N\cdot C_6H_5 \end{cases}$$

$$+ \ {}_2C_6H_5MgBr = C_6H_5C(C_6H_5)_2 - NHC_6H_5.$$

Tatsächlich tritt anch die Reaktion in dem in a oder b angedeutetem Sinne ein. Es gelang in sehr guter Ausbeute Produkte zu fassen, die nach der allgemeinen Formel $C_6H_5C(R) : N \cdot C_6H_5$ gebaut sind. Ob nun die Reaktion nach Gleichung a verläuft, so dass der Kohlenwasserstoffrest an den Kohlenstoff tritt, das Magnesiumhalogen an den Stickstoff und erst bei der Zerlegung des Reaktionsproduktes mittels Wasser die Abspaltung von Salzsäure eintritt und dann ein Körper nach b entsteht, oder ob sofort das Chlor mit dem Magnesiumhalogenid als Mg 2 Hal. austritt und der Kohlenwasserstoffrest dann an die Stelle des Chlors tritt, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen

werden. Für die zweite Annahme spricht die grosse Labilität dieses Chloratoms. Wirkt 1 Mol. Benzylmagnesiumbromid auf 1 Mol. Benzanilidimidchlorid ein, so bildet sich eine schön kristallisierende Base, deren Eigenschaften darauf schliessen lassen, dass sie tertiärer Natur ist. Die Konstitution derselben harrt noch der Aufklärung.

Einmal konnte auch ein Anlagerungsprodukt nach Gleichung 2 erhalten werden. Es war Phenylaminotriphenylmethan

$$(C_6H_5)_3CNHC_6H_5.$$

Aber alle Bemühungen, die Bedingungen zu erforschen, unter denen dieser Körper entsteht, waren erfolglos, da ich diese Verbindung nicht wieder erhalten konnte.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzanilidimidchlorid entsteht in guter Ausbeute Diphenylmethylenanilin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C : NC_6H_5.$$

Mit Säuren spaltet sich dieser Körper sofort in Benzophenon und Anilin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{:}NC_6H_5 + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2N \cdot C_6H_5$$

Die mit anderen Organomagnesiumverbindungen erhaltenen Produkte verhalten sich vollkommen analog.

Am Schlusse meiner Arbeit habe ich noch eine andere Verbindung in ihrem Verhalten gegen Grignards Reagens studiert.

Von den Säureamiden $RC\begin{matrix} NH_2 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ O \end{matrix}$ ist bereits bekannt, dass sie im allgemeinen so mit Organomag-

nesiumverbindungen reagieren, dass unter Abspaltung von Ammoniak in der Hauptsache Ketone gebildet werden[1]).

I. $RCONH_2 + {}_2MgR^1X = RC(OMgX) \cdot (NHMgx)R^1$
$+ R'H$

II. $RCO \cdot NHR_1 + {}_2H_2O = RC(OH) \cdot (NH_2)R_1$
$MgX \quad MgX \qquad + MgX_2 + Mg(OH)_2$

III. $RC(OH) \cdot (NH_2)R_1 = RCOR^1 + NH_3$.

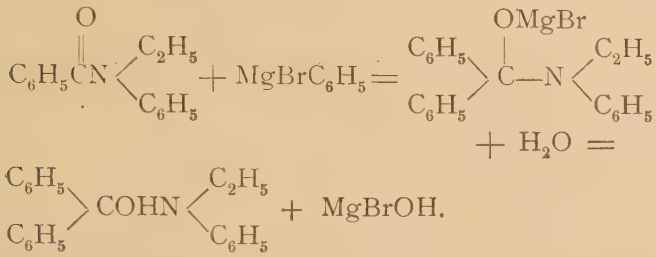
Es traten 2 Organomagnesiumverbindungen in Reaktion. Die eine Organomagnesiumverbindung tritt an die NH_2Gruppe an Stelle des einen Wasserstoffatom, die andere Organomagnesiumverbindung spaltet sich. Es tritt der Kohlenwasserstoffrest mit dem freigewordenen Wasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff zusammen, während sich das Magnesiumhalogenid am Sauerstoff anlagert. Durch Wasser bildet sich intermediär ein Aminalkohol, der aber sofort zerfällt in das betreffende Keton und Ammoniak.

Es wurde nun versucht, ob durch Festlegung der beiden labilen Wasserstoffatome der Amidgruppe durch Kohlenwasserstoffreste die Abspaltung von Amoniak verhindert werden und man zu Körpern der allgemeinen Formel:

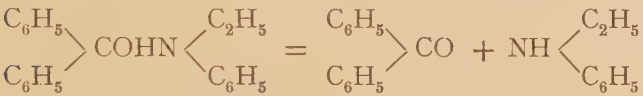
kommen könnte. Nun zeigte sich, dass auch im vorliegenden Falle Verbindungen der zunächst zu erwartenden Form als solche nicht zu fassen

1) C. Béis, Compt. rend. 137, 575 (1903).

waren, sondern diese auch hier in Keton und sekundäres Amin zerfielen; so erhielt ich aus Phenylmagnesiumbromid und Benzoylaethylanilin Benzophenon und Monoaethylanilin.

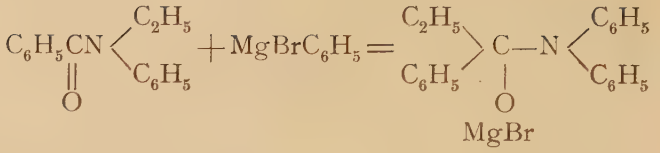


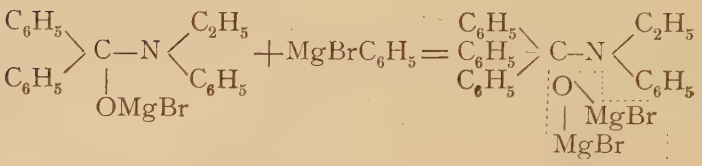
Dieses intermediär sich bildende Produkt zerfällt denn sofort in Benzophenon und Monoäthylanilin.



Ausserdem erhielt ich aber ein Produkt, das sich bei der näheren Untersuchung als Triphenylmethyläthylamilid $(C_6H_5)_3CN\langle^{C_2H_5}_{C_6H_4}$ erwies, was sowohl durch die Analyse, wie durch den leicht erfolgenden Zerfall in Triphenylcarbinol und Monoäthylanilin festgestellt werden konnte.

Die Bildung dieser neuen Verbindung ist nun darauf zurückzuführen, dass bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylmagnesiumbromid zuerst das Magnesiumhalogenid an den Sauerstoff tritt und der Phenylrest an den Kohlenstoff. Dies wiederholt sich ein zweites Mal, wobei aber nun der Sauerstoff abgespalten wird und mit dem Magnesium ein Oxybromid bildet. An die Stelle des Sauerstoffs tritt dann der Phenylrest.





Experimenteller Teil.

Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzalazin.

I. Benzalazin und Phenylmagnesiumbromid.

2 gr Magnesium wurden in einer Lösung von 14 gr Brombenzol in ca. 80 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Äther, dem ein Körnchen Jod zur Einleitung der Reaktion hinzugefügt war, auf dem Wasserbade unter Rückfluss gelöst und der mit Eis abgekühlten Lösung 3,5 gr Benzalazin, ebenfalls gelöst in absolutem Äther, hinzugefügt. Um bei dieser Operation Feuchtigkeit, die für den Verlauf der Reaktion so ausserordentlich schädlich wirkt, nach Möglichkeit vollkommen auszuschliessen, benutzte ich bei diesen und den im Folgenden beschriebenen Versuchen stets einen extra zu diesem Zweck konstruierten Apparat. Er besteht aus einem sog. Amerikanerkühler, der mit einer Kondenswasserauffangvorrichtung versehen ist. Der Kühler ist mit einem Koch-Kolben durch Glasschliff verbunden. Ein oben am Kühler befindlicher seitlicher Ansatz wird mittels Gummistopfen mit einem Chlorkalziumsrohr verschlossen. Der Apparat wurde in tadelloser Ausführung von der Firma Gustav Müller in Ilmenau ausgeführt.

Beim Zusammenfügen der ätherischen Lösungen trat eine schwache Wärmeentwicklung ein. Um die Reaktion möglichst zu vervollständigen, wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nun wurde in Eismischung abgekühlt und das Reaktionsprodukt mit Eiswasser und Salzsäure zersetzt. Die ätherische, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde mittelst Scheidetrichter von der wässerigen, magnesiumhaltigen Lösung getrennt, mit Chlorcalcium scharf getrocknet und getrocknete Salzsäure darübergeleitet. Es fiel ein gelblich gefärbtes Chlorhydrat aus, in solcher Menge, dass die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrte. Die Menge des abfiltrierten Rohproduktes betrug 10,5 gr. Dieses wurde nun in Alkohol, dem etwas alkoholische Salzsäure zugefügt war, gelöst und dann mit Äther und Petroläther ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigten die weissen, derben Nadeln einen Schmelzpunkt von 174° unter Zersetzung. Durch das mehrmalige Umkrystallisieren wurde die Ausbeute an reinem Chlorhydrat immer schlechter und betrug zuletzt nur noch 10% des in Arbeit genommenen Rohproduktes. Diese schlechte Ausbeute liegt an der leichten Zersetzlichkeit des Chlorhydrates.

Nachdem wir über die Natur des Salzes ins Klare gekommen waren, ergab sich zugleich die Erklärung dafür, dass bei meinen Versuchen ein so wesentlicher Anteil verloren ging. Es handelt sich eben um ein Hydrazon, das unter dem Einfluss der Mineralsäure, hier der Salzsäure, mehr und mehr der Spaltung anheimfällt, abgesehen von der grossen Empfindlichkeit gerade der vorliegenden Verbindung.

Um die Zersetzungsprodukte des vorliegenden Körpers kennen zu lernen, wurde das Chlorhydrat

kurze Zeit am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es entstand ein halbflüssiges, schmieriges, braungefärbtes Öl, das beim Erkalten der Flüssigkeit am Boden des Kolbens haftete. Dies Öl wurde nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und zwar wurde die Destillation solange fortgesetzt, bis nur noch spurenweise Öl überging. Das in dem Destillationsgefäss zurückgebliebene, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige, bräunlich gefärbte Öl wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit fielen derbe, weisse Nadeln aus, die sich aus Benzol und auch aus Chloroform leicht umkristallisieren liessen und den Schmelzpunkt von 209—211° zeigten. Nach allen ihren Eigenschaften konnten sie leicht als das in der Literatur[1]) beschriebene Tetraphenylaethan $(C_6H_5)_2C \cdot H \cdot CH(C_6H_5)_2$ identifiziert werden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug ca. 30% vom angewandten Salz.

Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Öl wurde ebenfalls mit Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther abdestilliert und dann, da dasselbe nicht kristallisierte, fraktioniert. Zuerst ging bei 140—150° Benzaldehyd über, der mittelst Phenylhydrazin als solcher nachgewiesen wurde. (Phenylbenzylhydrazon gelbliche, an der Luft rosa werdende Krystalle F. 153°). Die Hauptmenge des Öles destillierte bei 200—270° über. Diese Fraktion wurde nochmals der Destillation unterworfen. Jetzt destillierte bei 255—265° die Hauptmenge als schwach gelblich gefärbtes Öl über. Nochmals destilliert ging bei dem konstanten Siedepunkt von 262° ein schwach gelblich gefärbtes, fast

1) Beilst. II 300.

farbloses Öl über, das wenig fluorezierte. Mit Eis abgekühlt, erstarrte das Öl zu langen, weissen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol den Schmelzpunkt von 27° zeigten. Die Krystalle liessen sich leicht als Diphenylmethan[1]) identifizieren, auch ergab die Analyse die entsprechende Zahlen.

0,1726 S ergab. 0,5860 gr CO_2 und 0,1102 H_2O.

$C_{13}H_{12}$

Berechnet: 92,8% C Gefunden: 92,8% C
7,2% H. 7,3% H.

Nach den ungünstigen Erfahrungen, die ich bei der Isolierung des Reaktionsproduktes aus Benzalazin und Phenylmagnesiumbomid als Chlorhydrat gemacht hatte, versuchte ich nun, die Base ohne Anwendung von Säure aus ihrer Magnesiumverbindung zu gewinnen und zwar mit Eiswasser und Ammoniak unter Zusatz von Chlorammonium. Das Resultat entsprach jedoch nicht der Erwartung, da sehr wahrscheinlich die vielen Nebenprodukte (es sind in der Hauptsache Diphenyl, Benzalbenzylhydrazon und Dibenzylhydrazin. Diphenyl entsteht aus dem überschüssig angewandten Phenylmagnesiumbromid. Benzalbenzylhydrazon und Dibenzylhydrazin entstehen durch Reduktion mittels der Grignardverbindung aus Benzalazin) ein Krystallisieren der Base verhinderten. Deshalb musste leider zu der wenig rationellen Methode der Darstellung des Chlorhydrates zurückgegriffen werden. Jedoch wurde das Chlorhydrat nicht umkristallisiert, sondern nur mit Äther gewaschen, bis das rötlich gefärbte Öl entfernt war und dann noch mit Alkohol und wieder mit Äther nachgewaschen. Das so noch etwas mit Benzalbenzyl-

1) Beilst. II. 228.

hydrazon verunreinigte Chlorhydrat hatte meist einen Schmelzpunkt von 164—168°. Es wurde im Scheidetrichter mit verdünntem Ammoniak und Äther geschüttelt, wobei sich das Salz zersetzte und die Basen in den Äther übergingen. Die schwach gelbgefärbte ätherische Lösung wurde mit Pottasche scharf getrocknet, dann vorsichtig etwa $^3/_4$ des Äthers abdestilliert und durch starke Abkühlung, die durch Eiskühlung und Überblasen eines trockenen Luftstromes erreicht wurde, und durch Reiben mit einem Glasstabe die Basen zur Kristallisation gebracht. Zur besseren Abscheidung der Kristalle wurde noch etwas leichtsiedender Petroläther hinzugegeben. Wird der Äther nicht zu weit abdestilliert, so ist es möglich, die Basen schon jetzt fast ganz zu trennen, da dann Benzalbenzylhydrazon als die in Äther leichter lösliche Base in der Mutterlauge bleibt, während der neue Körper zuerst auskristallisiert, allerdings etwas mit Benzalbenzylhydrazon verunreinigt. Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Äther und Petroläther zeigt er den Schmelzpunkt von 85°. Es sind derbe breite, meist zu Büscheln verunreinigte Nadeln, die bei der angegebenen Temperatur unter starkem Aufschäumen schmelzen. Der Körper zersetzt sich unter explosiven Erscheinungen. Eine Spur des Körpers nur in die Nähe einer Flamme gebracht, verpufft unter schwacher Detonation. Einmal sogar verpufften 0,7 gr, die unberührt auf einem Filtrierpapier auf dem Arbeitstisch lagen, plötzlich ohne erkennbare äussere Ursache. Durch Schlag konnte der Körper nicht zur Explosion gebracht werden.

6 gr Salzgemisch geben ungefähr 4 gr des Basengemisches. Die Ausbeute an dem analysenreinen

Körper beträgt dann 1,6—1,7 gr. Hauptbedingung für eine gute Ausbeute ist möglichst schnelles Arbeiten und sehr gutes Trocknen der Äterlösung mit frisch geglühter Pottasche (Kali zersetzt die Base). Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Ein Versuch, ob mit teilweise hydriertem Benzalazin, nämlich mit dem von Curtius[1]) dargestellten Benzalbenzylhydrazon, ein Körper mit gleichen oder ähnlichen Eigenschaften entsteht, konnte nicht ausgeführt werden, da es absolut unmöglich war, das Hydrazon wegen seiner leichten Zersetzlichkeit soweit zu trocknen — mochte nun das Trocknen im ev. Exsikkator über H_2SO_4 und Kali oder in Kohlensäureatmosphäre über H_2SO_4 ausgeführt werden — als es für die Grignardsche Reaktion notwendig ist.

Salze der Base, wie z. B. das Oxalat oder Pikrat konnten nicht erhalten werden. Ebenso verlief der Versuch, eine Nitrosoverbindung zu erhalten, negativ. Der Körper ist: Benzylidendiphenylmethylhydrazon.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$$

Die Analyse dieses Körpers ebenso wie die der folgenden, war mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, indem sowohl die Verbrennung nach der Liebigschen Methode als auch die Verbrennung im Sauerstoffstrome zu niedrige Zahlen an Kohlenstoff ergab.

z. B. 0,1566 S ergab 0,4528 CO_2 u. 0,0934 H_2O
= 78,91 % C u. 6,68 % H.
0,1468 S 0,4126 CO_2 0,0832 H_2O
= 76,65 % C u. 6,34 % H.

1) (J. pr. Ch. 62, 90.)

Endlich lieferte die Methode von Messinger brauchbare Resultate. Es wurde nach der Küsterschen vereinfachten Methode gearbeitet. Jedoch wurde die Substanz nicht gepulvert, sondern kristallisiert mit ca. 5 gr Bichromat möglichst gut in dem Zersetzungskolben gemischt und dann die andern 5 gr Bichromat mit der Vorsicht darüber geschichtet, dass Substanzteilchen nicht an der Oberfläche lagen, weil der Körper in Berührung mit konz. H_2SO_4 verpufft.

0,1240 S ergab 0,3796 CO_2

0,1468 S ergab 0,0832 H_2O nach Liebigs Methode

0,1740 S ergab 13,6 ccm N. bei 24° 741 mm.

$C_{20}H_{18}N_2$

Berechnet:	C 83,9	H 6,3	N 9,7
Gefunden:	C 83,49	H 6,34	N 8,87.

Der geringere Befund an Stickstoff von ca. 0,9% beruht wohl darauf, dass sich die Substanz beim darüberleiten von Kohlensäure, zumal in der feinen Verteilung im Kupferoxyd zersetzt. Zum Beweise wurde ein Versuch im Rohre unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt jedoch mit dem Unterschiede, dass statt der feinen Verteilung im Kupferoxyd die Substanz in einem grossen Porzellanschiffchen möglichst gleichmässig verteilt, so der darüberstreichenden Kohlensäure eine hinreichend grosse Oberfläche bieten konnte. Nach $^1/_2$stündigem Überleiten der CO_2 zeigte die Substanz einen um $2^1/_2{}^0$ niedrigeren Schmelzpunkt als vor dem Überleiten, ein Zeichen der beginnenden Zersetzung.

Bei einem Versuch schied sich beim Umkristallisieren des Basengemisches ein Körper in farblosen, derben, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus, der

nur ganz geringe explosive Eigenschaften besass und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 151° zeigte.

0,1176 gr S ergab 12,4 ccm N bei 25° u. 743 mm.

$C_{26}H_{24}N_2$

Gefunden 7,9 % N Berechnet 87,7 % N.

Es dürfte somit ein Körper folgender Konstitution vorliegen.

Diese Base zersetzte sich erst nach längerem starken Kochen mit verdünnter H_2SO_4, wobei Geruch nach Diphenylmethan auftrat, während der Körper $C_{20}H_{18}N_2$ vom Schmelzpunkt 85° sehr leicht beim Erwärmen Stickstoff und Benzaldehyd abspaltet.

Leider betrug die Ausbeute nur etwa 0,5 gr und war es trotz zahlreich angestellter Versuche nicht möglich den Körper, abgesehen von geringen Spuren, wieder zu erhalten.

II. Benzalazin und Benzylmagnesiumbromid.

2 gr Magnesium wurden in einer Mischung von 11 gr Benzylchlorid (4 Mol.) und 80 ccm Äther gelöst und der Lösung in der Kälte 3,5 gr Benzalazin (1 Mol.), das in absolut trockenem Äther gelöst war, in kleinen Portionen zugegeben. Es trat Erwärmung ein, und die zuerst farblose Lösung bekam eine bräunliche Farbe. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Eiswasser zersetzt und mit Salzsäure angesäuert. Aus der abgehobenen und getrockneten ätherischen Lösung

kristallisierte beim Überleiten von Salzsäure ein Chlorhydrat aus, das dem Schmelzpunkt von 106° zeigte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Äther hatten die farblosen, feinen wolligen Nadeln einen Schmelzpunkt von 124° (unter Zersetzung). Aus der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge kristallisierte noch ein Produkt in farblosen Nadeln aus, die nach nochmaligen Umkristallisieren bei 223—225° schmolzen. Beide Körper spalteten bei dem Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 Benzaldehyd ab.

Die Nadeln vom Schmelzpunkt 223—225° konnten unschwer als identisch mit dem in der Literatur [1]) beschriebenen symmetrischen Dibenzylhydrazinchlorhydrat erkannt werden.

Eine Analyse des Chlorhydrates vom Schmelzpunkt 124° konnte infolge der grossen Zersetzlichkeit desselben nicht ausgeführt werden, da dasselbe schon an der Luft oder auch im evak. Exsikkator Salzsäure und Benzaldehyd abspaltet.

Aus diesem Grunde wurde versucht, mit Umgehung der Darstellung des Chlorhydrates, die Base direkt zu isolieren, und es gelang hier mit gutem Erfolge. Angewandt wurden wieder Magnesiumbenzylchlorid auf Benzalazin in den oben angegebenen Mengenverhältnissen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt, um die Magnesiumverbindungen zu lösen Essigsäure hinzugegeben und dann das Gemisch sofort mit Salmiak und Ammoniak versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, mit Pottasche getrocknet und $^3/_4$ des Äthers abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Petroläther versetzt und zur Kristallisation

---

1) Beilst. III 979.

über Nacht stehen gelassen. Es schied sich ein farbloser Körper aus in flachen zu Büscheln vereinigten Nadeln, der nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther und Petroläther oder Benzol und Petroläther unter stürmischer Gasentwicklung bei 104—105° schmolz.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ungefähr 2,5 gr an ganz reiner Base 1,5—1,7 gr. Der Körper zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Phenylverbindung.

Die breiten Nadeln der Base gehen leicht in Blättchen über. Aus Alkohol schiesst die Base immer in Blättchen an. Es scheint, dass die Blättchenform die beständigere Kristallform des Körpers ist.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Petroläther; sie spaltet beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 Benzaldehyd ab, in konz. H_2SO_4 löst sie sich mit grünlich gelber Farbe die allmählich in dunkelgelb übergeht, wobei sie teilweise verpufft.

Benzylidendiphenylaethylhydrazon.

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$$
$$\vdots$$
$$C_6H_5CH_2$$

0,1320 S ergab 0,4050 CO_2
0,1822 S ergab 0,1104 H_2O nach Liebigs Methode.
0,2158 S ergab 15,7 ccm N (749 mm 18°).

$C_{21}H_{20}N_2$

Berechnet:		Gefunden:	
84,0 %	C	83,6 %	C
6,66 %	H	6,77 %	H
9,33 %	N	8,32 %	N

Mol. Gew.-Bestimmung nach Landesberger in Aceton:

S. 0,5416 S-erhöhung 0,304
10,25 Aceton 5,284% der Acetonlösung
Berechnet: 300 Mol. Gew. Gefunden: 297.

Mit Benzoylchlorid in einer Lösung von Pyridin nach Schotten Baumann behandelt, verbindet sich die Base unter äussert lebhafter Reaktion. Das Reaktionsprodukt ist zuerst ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit zu derben, weissen Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 144° schmelzen. Der Körper ist nicht mehr explosiv. Auch spaltet er beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure kein Benzaldehyd mehr ab. Er ist löslich in Alkohol, Benzol und Aceton.

s·Diphenyläthylbenzoylhydrazin.

$$C_6H_5-CH(C_6H_5CH_2)\cdot NH\cdot NHCOC_6H_5$$

0,1376 S ergab 10,9 ccm N bei 740 mm u. 16,5°

$C_{21}H_{20}N_2O$

Berechnet: 8,84% N Gefunden: 8,98% N.

Das Nitrosamin der Base konnte nicht erhalten werden. Mit Oxalsäure oder Pikrinsäure entstanden keine Salze. Bei der Reduktion der Base mit activiertem Aluminium in neutralen Lösung entstanden Ammoniak und Kohlenwasserstoffe.

III. Benzalazin und Naphtalinmagnesiumbromid.

2 gr Magnesium wurden in 17 gr Naphtalinbromid und absolut trockenem Äther gelöst und in der Kälte 3,5 gr Benzalazin, in Äther gelöst, hinzugegeben. Dann wurde noch zur Vollendung der Reaktion eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde, ohne den Äther abzudestillieren, mit Eiswasser zersetzt, Salzsäure hinzugegeben, die ätherische braungefärbte Schicht abgehoben, mit $CaCl_2$

scharf getrocknet und Salzsäure darüber geleitet. Es fiel ein gelblich gefärbtes Salz aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 167° unter Aufschäumen schmolz. Die betreffende Base zu isolieren, war nicht möglich, da dieselbe wohl infolge leichter Zersetzung nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IV. Benzalazin und Äthylmagnesiumbromid.

Eine Nachprüfung des Versuches von Franzen[1]) ergab als Hauptprodukt Benzalbenzylhydrazon. Die nach dem Abfiltrieren des salzsauren Benzalbenzylhydrazon hinterbleibende Ätherlösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, dann von der wässerigen Ammoniaklösung getrennt, mit Pottasche getrocknet und der Äther verdampft. Das restierende, gelblich gefärbte Öl wurde nach Zusatz von verdünnter H_2SO_4 der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das meist Benzaldehyd enthaltende Destillat schied nach starkem Abkühlen eine geringe Menge flacher Kristallnadeln aus, die aber wegen des anhaftenden Benzaldehyds und ihrer äusserst geringen Menge nicht isoliert werden konnten. Es liegt auf Grund des folgenden Versuches die Vermutung nahe, dass die Nadeln Diphenylhexan waren.

3 gr Magnesium, 15 gr Äthylbromid wurden in absolut trocknem Äther bis zur Lösung des Metalles erwärmt und 3,5 Benzalazin, in Äther gelöst, hinzugegeben. Es trat lebhafte Reaktion ein. Das Gemisch wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht, dann der Äther zum grössten Teil abdestilliert

1) Ber. **38**, 2717.

und die restierende, langsam kristallisierende Masse unter starker Kühlung mit Eismischung mit Eiswasser zersetzt. Unter Entwicklung von weissen Dämpfen trat stürmische Zersetzung ein. Das Zersetzungsprodukt wurde mit Salzsäure im Überschuss versetzt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen, gelbgefärbten Lösung fiel nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ und Überleiten von scharf getrockneter Salzsäure ein Salz in geringer Ausbeute aus (ca. 1,3 gr), das nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 153° schmolz. Es ist salzsaures Benzalbenzylhydrazon. Die von dem Chlorhydrat abfiltrierte ätherische Flüssigkeit liess nach dem Verdampfen des Äthers ein gelblich gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Öl zurück, das mit verdünnter Schwefelsäure 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Zuerst ging mit den Wasserdämpfen etwas Benzaldehyd und dann ein öliger Körper über, der allmählig zu derben, breiten, farblosen Kristallnadeln erstarrte. Die Ausbeute betrug 0,5 gr F = 89°. Der Körper ist Diphenylhexan [1]).

$$C_6H_5 \cdot \underset{\cdot}{CH}\ C_2H_5 - \underset{\cdot}{CH}\ C_2H_5 \cdot C_6H_5$$

0,1014 S ergab 0,3368 gr CO_2 u. 0,0852 H_2O

$C_{18}H_{22}$

Berechnet: 90,75 % C	Gefunden: 90,6 % C
9,25 % H	9,4 % H

1) (Beilst. II Ergzbd. 116.)

V. Anisalazin und Benzylmagnesiumchlorid.

11 gr Benzylchlorid (4 Mol.) und 2 gr Magnesium wurden in 80 ccm absolutem Äther gelöst und der Lösung 4 gr in absolutem Äther aufgeschlämmtes Anisalazin (1 Mol.) hinzugegeben. Dann wurde das Gemisch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein gleichmässig grauer, feiner Niederschlag im Äther suspendiert und alles Anisalazin in Reaktion getreten war. Nun wurde das Reaktionsprodukt mit Eis abgekühlt und mit Eiswasser und Essigsäure zersetzt, dann sofort Salmiak und Ammoniak hinzugegeben, die schwach grünlich gelb gefärbte, ätherische Schicht abgehoben, der Äther getrocknet, grösstenteils abdestilliert, und nach Zusatz von leichtsiedendem Petroläther über Nacht zur Kristallisation bei Seite gestellt. Das in kleinen, derben, farblosen Nadeln auskristallisierte Rohprodukt wurde mit Äther und Petroläther gewaschen zur Entfernung des den Kristallen anhaftenden, gelben Öles. Die Rohausbeute beträgt 4,9 gr. Mehrmals aus Äther und Petroläther umkristallisiert, fiel der Körper in derben, farblosen, wetzsteinförmigen Kristallen an. Er schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung bei 99°. Beim schnellen Erhitzen verpufft er, selbst beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 explodiert er noch, wobei der Geruch nach Anisaldehyd deutlich wahrgenommen wird. Die Nadeln sind leicht löslich in warmen Alkohol[1]), Äther, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Aus der Mutterlauge kristallisierte noch ein Körper in langen prismatischen farblosen Nadeln F 84° unter

1) Beim Kochen in Alkohol zersetzt sich der Körper unter stürmischer Gasentwicklung.

lebhafter Zersetzung. Es zeigt ähnliche Eigenschaften wie der Körper vom Schmelzpunkt 99°, die Zersetzlichkeit ist eine bedeutend höhere und auch die Löslichkeit in den obengenannten Solventien ist grösser. Die Ausbeute beträgt 0,7 gr, ist aber nur so hoch, wenn das Rohprodukt vom anhaftenden Öl möglichst scharf abgesaugt und nur mit sehr wenig Äther und Petroläther nachgewaschen wird. Man muss mit möglichst wenig Waschmittel auskommen, weil eben der Körper in Äther, selbst auf Zusatz von Petroläther, ziemlich leicht löslich ist.

Methoxybenzyliden a-b-diphenyläthylhydrazon

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$$
$$\vdots$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2$$

0,1288 S ergab 0,3440 CO_2
0,1430 S ergab 0,0862 H_2O nach Liebig
0,1424 S ergab 9,6 ccm N (19° 731 mm)

$C_{23}H_{22}N_2O_2$ (360)

Berechnet:		Gefunden:	
76,67%	C	76,3%	C
6,67%	H	6,74%	H
7,77%	N	7,5%	N
8,89%	O	—	O

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach Landsberger.

0,5028 S S.-erhöhung 0,225
10,96 gr Aceton 4,587% der Acetonlösung.
Mol. Gew. Gefunden 340. Berechnet 360.

Analysen F 84°.

0,1205 S ergab 0,3240 CO_2
0,1612 S ergab 0,1042 H_2O
0,1712 S ergab 11,2 ccm N (22° 744 mm)

$C_{23}H_{22}N_2O_2$

Berechnet:	76,67% C	Gefunden:	76,7% C
	6,67% H		6,97% H
	7,77% N		7,4% N
	8,89% O		— O

Die beiden vorstehenden Körper sind dem Analysenbefund nach isomer, jedoch dürfte es schwer sein, bei der grossen Zersetzlichkeit des Körpers den exakten Beweis hiefür zu erbringen.

VI. Benzalazin und p-Bromdimethylanilin.

1 gr Magnesium wurde nach der Methode von Sachs mit Äthylbromid, das in etwas absolutem Äther gelöst war, angeätzt und das Äthylbromid, als die Reaktion stürmisch wurde, sofort abgegossen und eine ätherische Lösung von 2 gr p-Bromdimethylanilin hinzugegeben. Die Reaktion verlief sehr träge und wurde längst nicht alles Mg. gelöst. Da nun aber auch das Magnesiumbromdimethylanilin auf Benzalazin wenig einwirkte, wurden die Versuche abgebrochen.

VII. Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Imidchloride.

Phenylmagnesiumbromid und Benzanilidimidchlorid.

0,5 gr Magnesium wurden in 3,5 gr Brombenzol und absolutem Äther gelöst und in der Kälte 4,5 gr Benzanilidimidchlorid hinzugefügt. Die Reaktion war sehr stürmisch. Die Lösung wurde nach dem ersten Zusatz des Imidchlorids kirschrot und schied wenig dunkelrot gefärbtes Öl aus. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt und das basische Magnesiumhalogenid mit Salmiak und Ammoniak in Lö-

sung gebracht. Dann wurde der Äther abgehoben mit Sulfat getrocknet und zum grössten Teil abdestilliert. Es schied sich aus dem Äther ein Körper aus in rötlich gefärbten, rhombischen Tafeln, die nach mehrmahligem Umkristallisieren aus Alkohol rein gelb wurden. F 113°. Es war Diphenylmethylenanilin

$(C_6H_5)_2 : C : N \cdot C_6H_5$ (Beilst. III. 188 (150).)

Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther. Zur Identifizierung wurden die Kristalle in Wasser suspendiert und mit Salzsäure gekocht. Es schied sich ein gelbliches Öl auf der Oberfläche des Wassers ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Das Öl bestand aus Benzophenon. F 49°. Die wässerige Flüssigkeit wurde mit Natronlauge übersättigt und Chlorkalklösung hinzugegeben. Die auftretende blaue Färbung deutete auf die Anwesenheit von Anilin hin.

Benzylmagnesiumchlorid und Benzanilidimidchlorid.

Es wurde 1 gr Magnesium in 5 gr Benzylchlorid und absolutem Äther gelöst und mit 1 Mol. in absoluten Äther gelösten Imidchlorid (9 gr) in Reaktion gebracht. Beim Beginn der stürmisch verlaufenden Reaktion trat ein Farbenumschlag der farblosen Lösung in gelb ein und es schied sich ein schwach gelblich bis orange gefärbter Niederschlag aus. Die Farbe desselben ist von dem Lichte abhängig. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt. Es gab eine klare, sowohl ätherische wie wässerige Lösung, da die abgespaltene Salzsäure des überschüssig zugesetzten Imidchlorids gerade ausreicht die Bildung basischen Magnesiumhalogenids zu verhindern. Aus der schwach röthlich gefärbten ätherischen Lösung schied sich ein halogenhaltiges Produkt von gelblicher Farbe in ge-

ringer Menge aus, das abfiltriert wurde. Zur Gewinnung der Base wurde das chlorhaltige Produkt in Alkohol, worin es verhältnismässig leicht löslich ist, gelöst, Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt und dann die Lösung mit Ammoniak versetzt bis zur alkalischen Reaktion. Es kristallisierten gelbe, derbe, prismatische Nädelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 211° schmolzen. Die Ausbeute beträgt kaum 0,2 gr. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung schied sich beim Verdunsten desselben nochmals ein halogenhaltiges Produkt aus. Die Rohausbeute betrug ca. 45% des angewandten Benzanilidimidchlorids. Zur Gewinnung der Base wurde das in Alkohol etwas schwerer lösliche Produkt, in Alkohol gelöst, der Alkohol mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und die Base mit Ammoniak ausgefüllt. Sie wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und fiel in lebhaft glänzenden farblosen Nädelchen an. F 146°. Die Nadeln sind leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Äther.

Da das Chlorhydrat vollkommen unlöslich in Äther ist, so kann es sich erst beim Stehen der ätherischen Flüssigkeit in der Lösung selbst gebildet haben. Das Chlorhydrat stellt ein gelbliches Kristallpulver dar, das unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von glasglänzenden, klaren Prismen erscheint. Es erweicht bei 292° und schmilzt bei 298° unter Zersetzung zu einem bräunlich gefärbten Öle zusammen.

0,2500 S ergab 0,1214 gr AgCl = 9,97% Cl.

Analyse der Base vom Schmelzp. 146°.

I. 0,1288 gr Subst. lieferten 0,3942 gr CO_2 und 0,0824 gr H_2O.

II. 0,1504 gr Subst. lieferten 13,4 ccm N (16,5° und 739 mm).

III. 0,1352 gr Subst. lieferten 12,4 ccm N (22° und 741 mm).

Gefunden: 83,4% C
7,15% H
II. 10,1% N
III. 10,15% N

Bei einem weiteren Versuch wurden 1 gr Magnesium und 5 gr Benzylchlorid in ca. 80 ccm absoluten Äther gelöst und zu dieser Lösung 5 gr Benzanilidimidchlorid, in absolutem Äther gelöst, in der Kälte hinzugefügt. Es wirken also 2 Mol. Benzylmagnesiumchlorid auf 1 Mol. Imidchlorid ein. Die Reaktion ist sehr heftig. Unter starker Erwärmung scheidet sich beim tropfenweisen Zusatz der Imidchloridlösung ein gelblichweiser Niederschlag aus. Das Reaktionsprodukt wird sofort mit einer stark abgekühlten Lösung von Ammonchlorid und Ammoniak zersetzt. Dies hat den Vorteil, dass sich das gebildete basische Magnesiumhalogenid sofort löst, und die lästige Bildung einer Emulsion beim nachherigen Ausschütteln mit Äther vermieden wird. Die schwach gelbgefärbten, ätherischen Auszüge wurden getrocknet, der Äther zum grössten Teil abdestilliert, der Rückstand mit wenig Alkohol versetzt und dann die letzten Teile Äther vollends abdestilliert. Es schied sich beim Abkühlen des Alkohols ein schwach gelblich gefärbter Körper in feinen Nädelchen in solcher Menge aus, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarrte. Der Kristallbrei wurde sehr scharf auf der

Nutsche abgesaugt und mit wenig etwas verdünntem, kaltem Alkohol nachgewaschen, um die ölige Mutterlauge nach Möglichkeit zu entfernen, da dieselbe das Umkristallisieren verhindert. In wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, schiesst der Körper in feinen, verfilzten, schwach gelblich gefärbten Nädelchen an. F 91°. Der Körper ist wenig beständig. Er spaltet sich sehr leicht unter Wasseraufnahme in Desoxybenzoin und Anilin. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert im Verlauf von 2—3 Tagen — selbst im Eisschrank — nicht Phenylbenzylmethylanilin $C_6H_5N = C\begin{<}{CH_2C_6H_5}{C_6H_5}$ sondern Desoxybenzoin. Grosse farblose Tafeln. F 55°.

Analyse der Nädelchen v. F 91°:

0,1392 S ergab 6,2 ccm N bei 742 mm 16,5°

$C_{20}H_{17}N$.

Berechnet: 5,17 % N Gefunden: 5,24 % N.

Methylmagnesiumjodid und Benzanilidimidchlorid.

1 gr Magnesium wurden in 6,6 gr Jodmethyl und 80 ccm absoluten Äther gelöst und mit 5 gr Imidchlorid in Äther gelöstem in Reaktion gebracht. Es bildete sich unter stürmischer Reaktion eine ölige, rötlich gefärbte Flüssigkeit. Das Reaktionsprodukt wurde mit conc. kalter Salmiaklösung zersetzt, die ätherische Lösung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand mit Wasser und Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Nun wurde das gelb gefärbte Öl wieder mit Äther aufgenommen und der Äther dann getrocknet. In der wässerigen Flüssigkeit wurde Anilin

mittels der Chlorkalkreaktion nachgewiesen. Im Äther war Acetophenon enthalten.

Es hatte sich also in analoger Weise ein Körper der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N : C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}$ gebildet, der sich durch Hydrolyse gespalten hatte in $C_6H_5NH_2$ und $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} CO$. Acetophenonanil selbst zu isolieren, gelang nicht. Es wurde immer nur ein öliges Produkt erhalten, das deutlich nach Acetophenon roch.

Äthylmagnesiumbromid und Benzanilidimidchlorid.

In bekannter Weise wurden 0,5 gr Mg mit 3,5 gr Bromäthyl in 50 ccm absoluten Äther gelöst und mit 5,4 gr Benzanilidimidchlorid in Reaktion gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Eiswasser behandelt, Salmiak und Ammoniak hinzugefügt, die ätherische Lösung abgehoben und getrocknet. Da es nicht gelang, den Körper $C_6H_5N = C \begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagup \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}$ zu isolieren, wurde nach dem Abdestillieren des Äthers der ölige Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, und das bräunlich gefärbte Öl mit Äther aufgenommen. Durch Hydrolyse waren entstanden Anilin, das durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurde und Äthylphenylketon. F 21°. (Morley und Green B. 17 (3018).

VIII. Benzoylaethylanilin und Phenylmagnesiumbromid.

1 gr Magnesium wurden in 7 gr Brombenzol und in 80 ccm absolutem Äther gelöst und 4 gr Benzoyl-

äthylanilin zu der mit Eis gekühlten Lösung allmählich hinzugegeben. Es trat eine sehr heftige Reaktion ein. Anfangs wurde die Lösung farblos, dann färbte sie sich rosa und schied einen weissen Niederschlag aus, der sich fest auf dem Boden des Kolbens ansetzte. Bei jedem Zusatz vermehrte sich der Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemisch dann noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Niederschlag zu einem graugefärbten, undurchsichtigen Öle zusammenfloss. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit destilliertem Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt, dann wurde Salmiak und Ammoniak hinzugegeben. Durch den Zusatz von Salmiak und Ammoniak löste sich das Magnesiumhalogenid nicht vollständig auf, es wurde deshalb durch Filtrieren entfernt. Es war

Magnesiumoxychlorid $\begin{matrix} Mg—Cl \\ >O \\ Mg—Cl \end{matrix}$ dessen Lösung durch

das anhaftende Öl sehr erschwert wurde. Der Äther wurde abgehoben, mit Sulfat getrocknet und zum grössten Teil abdestilliert. Nach Zusatz von Alkohol wurde der Äther vollends verjagt, der Alkohol bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und zur Kristallisation bei Seite gestellt. Im Verlauf eines Tages kommen prächtige, glänzende, farblose, hexagonale Täfelchen heraus, die den Schmelzpunkt von ca. 92° zeigen. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf; bei 89° beginnen die Kristalle zu erweichen, bei 92° sind sie zu einer trüben Flüssigkeit geschmolzen, die erst bei 145°—146° völlig klar wird. Die Rohausbeute beträgt 0,7 gr. Der Körper ist Triphenylmethyläthylanilin,

$$(C_6H_5)_3C \cdot N\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

0,1980 S ergab 5,8 ccm N bei 21° und 735 mm.

$C_{27}H_{25}N$

Berechnet: 3,86 N Gefunden: 3,3 % N

Die 0,56 % Stickstoff, die zu wenig gefunden wurden, scheinen durch eine Verunreinigung mit Triphenylcarbinol veranlasst zu sein, das mit dem Körper $C_{27}H_{25}N$ dem Anschein nach kristallisomorph ist. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt bis auf 156° heraufgedrückt werden, der sich immer mehr dem von Triphenylcarbinol nähert, das bei 161—162° schmilzt. Durch das Umkristallisieren tritt eine allmähliche Aufspaltung des Triphenylmethyläthylanilids in Triphenylcarbinol und Monoäthylanilin ein. Zuletzt kristallisierte nur noch reines Triphenylcarbinol aus. Zur Kontrolle wurde auch der Schmelzpunkt von auf anderen Wege dargestelltem völlig reinem Triphenylcarbinol bestimmt. Beide Körper schmolzen nebeneinander bei 161—162°. Zum Nachweis der Identität wurde der Körper noch in Schwefelsäure gelöst. Er löst sich mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung in Eisessig war farblos und wurde auf Zusatz von conc. Salzsäure gelb. In der Mutterlauge des Triphenylcarbinols war ebenfalls Monoäthylanilin enthalten, welches durch Darstellung des Chlorhydrates identifiziert wurde. F 175°. Der Körper ist löslich in heissem Alkohol und Äther. In der Mutterlauge von Triphenylmethyläthylanilin konnte noch Monoäthylanilin und Benzophenon nachgewiesen werden. Monoäthylanilin wurde als Chlorhydrat in feinen weissen Nädelchen isoliert. F 175°. Benzo-

phenon kristallisierte nach längerem Stehen im Eisschrank in kleinen farblosen Prismen aus. F 48°.

IX. Methylmagnesiumjodid und o. Phenylisodiphenylharnstoff. [1])

0,25 gr Magnesium wurden in 1,5 gr Jodmethyl und 50 ccm absolutem Äther gelöst und 1,5 gr in Äther gelöstem o. Phenylisodiphenylharnstoff in bekannter Weise hinzugegeben. Es tritt auch hier stürmische Reaktion ein, wobei sich eine geringe Menge eines weissen Niederschlages ausscheidet. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde das abgekühlte Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzt, Salmiak und Ammoniak hinzugegeben, der Äther abgehoben, getrocknet und zum grössten Teil abdestilliert. Es schied sich beim langsamen Verdunsten des Äthers in schlechter Ausbeute ein Körper aus in breiten, weissen, derben Nadeln oder Blättchen, die oft zu Büscheln vereinigt waren. Die Nadeln sind ziemlich schwer löslich in Äther oder Alkohol, leicht löslich in Benzol. Zum Umkristallisieren wurden die Nadeln in Benzol gelöst und mit leichtsiedendem Petroläther wieder herausgedrückt. Der Körper fiel in zu Büscheln vereinigten breiten Nadeln an, die einen Schmelzpunkt von 148° hatten. Etwa mit auskristallisierendes Ausgangsprodukt ist leicht mit Äther zu entfernen, und man erhält so den Körper rein. Die Ausbeute an reinem Produkt ist jedoch dermassen gering, dass die Versuche abgebrochen wurden.

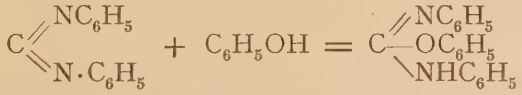
---

1) (J. pr. Ch. 79, 513).

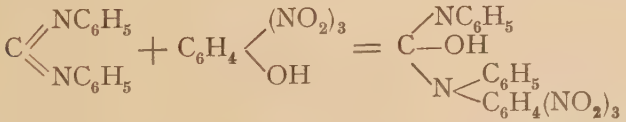
Theoretischer Teil.

Phenylcyanamid und Nitrophenole.

Bei einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung über die Kenntnis der Carbodiimide[1]) haben M. Busch und G. Blume gefunden, dass Phenole sich wie Alkohole an Carbodiimide anzulagern vermögen. So entsteht z. B. aus Carbodiphenylimid und Phenol



Phenylisodiphenylharnstoff. Werden aber Nitrophenole zur Kuppelung in Carbodiimid verwandt, so nimmt die Reaktion einen ganz andern Verlauf, indem sich nämlich die Hydroxylgruppe des Phenols an den Kohlenstoff des Carbodiimids, der Phenylrest aber am Stickstoff anlagert, z. B. aus Phenylcyanamid und Pikrinsäure



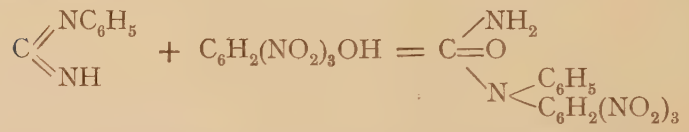
Das Additionsprodukt ist Trinitrotriphenylharnstoff. Diese Verbindung zerfällt beim Schmelzen oder beim Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung schon in

---

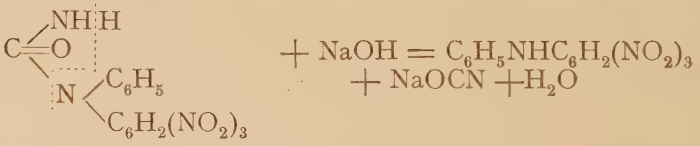
1) (J. pr. Ch. 79, 513).

der Kälte glatt in Phenylcyanat und Trinitrodiphenylamin. Analog verhalten sich Mono- und Dinitrotriphenylharnstoff.

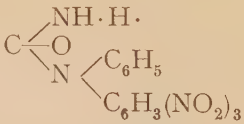
Im Anschluss hieran habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. M. Busch Versuche angestellt, ob sich bei Einwirkung von Nitrophenolen auf Phenylcyanamid Verbindungen ähnlicher Konstitution erhalten lassen. Es zeigte sich, dass die Reaktion auch in diesem Falle in völlig gleichem Sinne verläuft; z. B. aus Trinitrophenol und Phenylcyanamid bildet sich in fast quantitativer Ausbeute as·Trinitrodiphenylharnstoff.



Beim Behandeln des as·Trinitrodiphenylharnstoff mit Natronlauge entstehen Trinitrodiphenylamin und Cyanat



Auf gleiche Weise kondensieren sich auch Phenylcyanamid und Dinitrophenol, indem sich der as·Dinitrophenylharnstoff bildet



Dieser spaltet sich gleichfalls mit Alkali und zerfällt in Dinitrodiphenylamin und Cyanat.

Das analoge Mononitroderivat konnte jedoch nicht erhalten werden.

Praktischer Teil.

Phenylcyanamid und Trinitrophenol.

Molekulare Mengen Phenylcyanamid und Pikrinsäure wurden in alsolutem Alkohol gelöst und 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte ein gelbgefärbtes Produkt aus, dass sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von feinen gelben Nadeln und derben breiten, rhombisch geformten Blättchen erwies. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen die beiden Körper durch frakt. Kristallisation zu trennen, gelang schliesslich die Trennung sehr leicht durch behandeln des Produktes mit einer kalten $\frac{n}{50}$ Natronlauge, in der sich die feinen Nadeln leicht lösen, während die derben Kristalle bei dieser Konzentration der Natronlauge kaum angegriffen werden. Die über den derben Kristallen stehende rotgelb gefärbte Flüssigkeit wurde abgesaugt, die Kristalle mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie aus Alkohol umkristallisiert. S. m. P. ungefähr bei 200° unter Rotfärbung.

0,1408 S 25,8 ccm N 18° 744 mm 20,40 N
0,1958 S 0,3228 CO_2 0,0458 H_2O=44,96% C, 2,62% H.

Berechnet:	Gefunden:
C=44,95	44,96
H= 2,59	2,62
N=20,18	2,40

Die rotgelbe Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisiert. Es fielen gelbe, feine Nadeln aus, die aus absoluten Alkohol umkristallisiert, bei 179° schmolzen. Bei einem zweiten Versuch wurden Phenylcyanamid

Pikrinsäure, in Benzol gelöst, am Rückflusskühler erhitzt. Nach Verlauf von etwa einer Stunde, war die ganze Lösung schon in der Wärme zu einem Kristallbrei erstarrt. Der Körper schiesst aus Alkohol in gelben Blättchen an, aus Aceton in fast farblosen, prächtigen, dicken Säulen, die an der Luft nach und nach gelb werden und bei längerem Liegen verwittern. Die Substanz löst sich leicht in siedendem Alkohol und Aceton kaum in Äther und Benzol. Der F. liegt unscharf; bei 200° färbt sich die Substanz rot, und bei 221° schmilzt sie unter Aufschäumen zu einem roten Öl zusammen, und ist identisch mit den Blättchen, die bei dem vorigen Versuch erhalten wurden. Es ist Trinitrodiphenylharnstoff. Wird die alkoholische Lösung mit NaOH im Überschuss versetzt, so färbt sich die Lösung tief dunkelrot und es scheidet sich beim Neutralisieren der Lösung mit Essigsäure ein rotgelb gefärbter Körper aus, der aus Alkohol in langen orangerot gefärbten Nadeln kristallisierte und den F. von 178° zeigte. Es ist Trinitrodiphenylamin. $C_6H_5NHC_6H_5(NO_2)_3$ $C_{12}H_8N_4O_6$ Berechnet: 18,47 %N Gefunden: 18,63 %N
0,1282 S 21,1 ccm N 21° 746 mm.

Phenylcyanamid und 2,4 Dinitrophenol

wirken in Benzollösung kaum aufeinander ein. So wurde nach 8stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur eine ganz geringe Menge eines Kondensationsproduktes isoliert. Die Hauptmenge des auskristallisierenden Körpers war unverändertes Dinitrophenol, deshalb wurden die Agentien fein gepulvert und gemischt ohne Lösungsmittel bei Wasserbadtemperatur ca. 1 bis 2 Stunden erhitzt. Das Gemisch schmolz zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit, die sich nach und nach

dunkler, fast rotgelb färbte. Nach dem Erkalten resultierte eine zähflüssige, fadenziehende Masse, die nach etwa 24 stündigem Stehen kristallin erstarrte. Aus Alkohol kristallisiert der Körper in derben, zitronengelben, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die bei 149° schmelzen. Sie lösen sich leicht in siedendem Alkohol und Aceton, wenig in Benzol und Äther. Die Verbindung ist Dinitrodiphenylharnstoff.

$C_6H_5-NCONH_2$ $C_{13}H_{10}N_4O_5$ Berechnet: 18,54 % N
$C_6H_3(NO_2)_2$ Gefunden: 18,66 % N

0,1344 S ergaben 22,2 ccm N bei 20° und 742 mm. Das Spaltungsprodukt, das ebenfalls durch Hydrolyse mittelst Natronlauge hergestellt wurde, kristallisierte aus Alkohol in orangerot gefärbten Nadeln, die den Schmelzpunkt von 156° zeigten.

Es ist 2,4 Dinitrodiphenylamin. $C_{12}H_9N_3O_4$
Eine Stickstoffbestimmung ergab N = 16,31 %
Berechnet: 16,25 %
172 S ergaben 16,9 ccm N bei 745 mm u. 21°.

Phenylcyanamid und p·Nitrophenol.

Die beiden Komponenten wurden ebenfalls im Wasserbade ohne Lösungsmittel einige Stunden erhitzt. Eine Probe der Schmelze in Alkohol gelöst ergab auch nicht die geringste Rotfärbung bei Zusatz von Alkali. Nun wurde bei einem neuen Versuch das Gemisch 3 Stunden lang im Ölbade auf 140 bis 150° erhitzt. Jetzt zeigte eine in Alkohol gelöste Probe der rotbraun gefärbten, zähen Schmelze mit Alkali eine schwache Rotfärbung. Ob dies bei der Neutralisation mit Essigsäure sich abscheidende Produkte p·Nitrodiphenylamin enthielt, konnte nicht mit Sicherheit erwiesen werden. Die Rotfärbung deutet

aber darauf hin, dass p·Nitrodiphenylharnstoff in der Schmelze enthalten war und durch das Alkali in Mononitrodiphenylamin gespalten wurde.

Da der bisherige Gang der Untersuchung gezeigt hat, dass die Kondensationen von Nitrophenolen mit Phenylcyanamid ganz analog der Reaktion mit Carbodiphenylimid verlaufen, wurden die Versuche abgebrochen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern den verbindlichsten Dank auszusprechen für das mir stets in so reichem Masse gezeigte Wohlwollen. Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn Prof. Dr. Max Busch verpflichtet, unter dessen äusserst liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für das Interesse, das er jederzeit meinen Studien entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Ich Adolf, Jacob, Martin Fleischmann wurde am 11. Juli 1880 zu Toba geboren als Sohn des Pfarrers Adolf Fleischmann und seiner Ehefrau Minna geb. Spillecke. Ich bin lutherischer Religion und schwarzb.-Sondershäus. Staatsangehöriger. Im Jahre 1898 verliess ich das Gymnasium zu Sondershausen mit der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst. Ich widmete mich dem Apothekerberuf, studierte S.-S. 1904 bis S.-S. 1905 in Erlangen Pharmazie und erhielt am 6. Dezember 1905 die Approbation als Apotheker. Ich studierte hierauf weiter Chemie, bestand am 25. Oktober 1906 das chemische Verbandsexamen, am 8. März 1909 das Abiturientenexamen zu Sondershausen und am 16. Juni 1909 das Nahrungsmittelchemikerexamen.